

УДК 543.423: 543.08

«АТОМ» – ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИЗАТОРА МАЭС

В.Г.Гаранин, О.А.Неклюдов, Д.В.Петроченко, А.В.Смирнов
ООО «ВМК-Оптоэлектроника»
630090, Новосибирск, а/я 376
vs@vmk.ru

Рассмотрена современная компьютерная программа «Атом», являющаяся важной составляющей частью анализатора МАЭС. Показаны основные свойства и функции программного обеспечения, применяемого в спектральных лабораториях для получения результатов и улучшения уровня автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Гаранин Виктор Геннадьевич – заместитель директора по науке ООО «ВМК-Оптоэлектроника», кандидат химических наук. Область научных интересов – атомно-эмиссионный спектральный анализ, компьютерная обработка атомно-эмиссионных спектров. Автор 16 научных публикаций.

Неклюдов Олег Александрович – ведущий программист ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Область научных интересов – программное обеспечение по обработке атомно-эмиссионных спектров, баз данных спектральной информации.

Петроченко Дмитрий Владимирович – системный программист ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Область научных интересов – универсальные программные модули для работы с многоэлементными системами регистрации излучения.

Смирнов Алексей Валентинович – ведущий программист ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Область научных интересов – программное обеспечение реального времени научных и промышленных установок, моделирование электронных схем и систем управления. Автор 20 научных публикаций.

Широкое распространение современной вычислительной техники стимулирует постоянное совершенствование компьютерных программ для аналитической химии – они становятся более удобными в работе, более надежными и универсальными в рамках поставленных задач, развивается масштабируемость, возможность интеграции и обмена данными с распространенными специализированными программами.

Программный пакет «Атом», работающий в среде Microsoft Windows-98, 2000 или XP, является основным инструментом при проведении спектрального анализа в лабораториях, использующих анализатор МАЭС. Первые версии этого пакета были предложены пользователям МАЭС еще 10 лет назад, и с тех пор постоянно шло его совершенствование и расширение возможностей (рис. 1).

В первую очередь в программе были реализованы основные задачи количественного многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального анализа – выполнение всех необходимых измерений и расчетов [1, 2]. В основе количественного спектрального анализа лежит зависимость между аналитическим сигналом (абсолютной I_d или относительной I_d/I_{cp} интенсивностью аналитической спектральной линии) и концентрацией определяемого элемента в пробах.

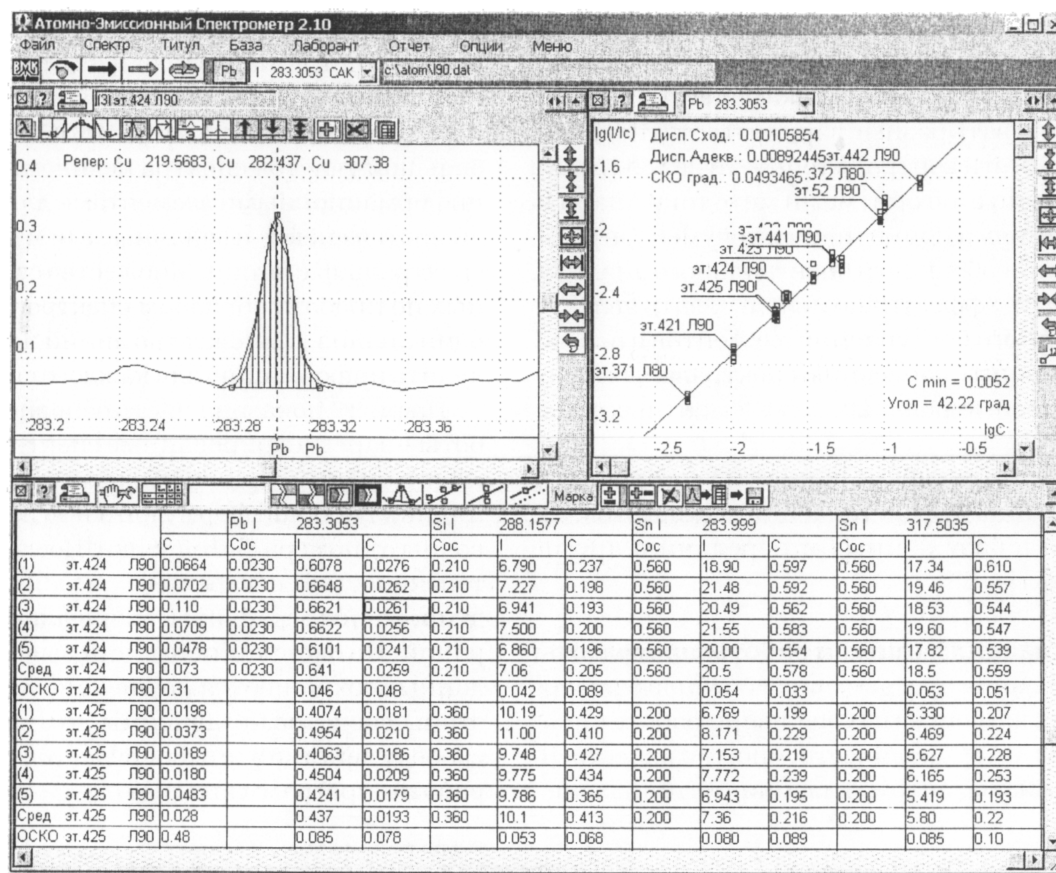


Рис. 1. Общий вид программы АТОМ 2 в режиме «Инженер», сверху: слева – окно спектра, справа – окно градуировочного графика; внизу – основная таблица анализа

При определении аналитического сигнала одним из основных преимуществ анализатора МАЭС по сравнению с ФЭУ является возможность оценить спектральный фон под линией (рис. 2, [3]), а по сравнению с ручной обработкой спектра на фотопластинке – автоматизация измерительных процедур.

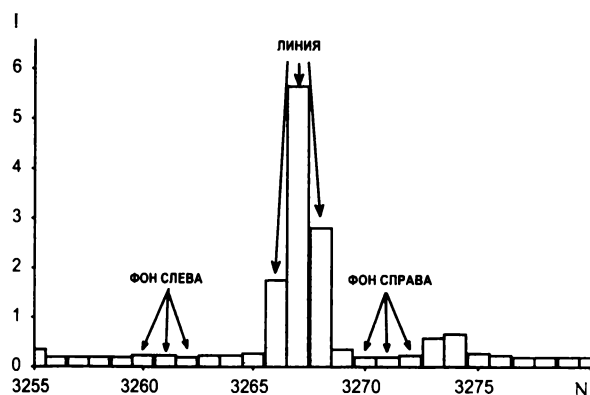


Рис. 2. Выбор фотоячеек для вычисления интенсивности спектральной линии

Основная формула для расчета интенсивностей линий по [3]:

$$I_{\lambda} = \sum_{i=1}^l i_{\lambda+i_{\phi}} - \frac{l}{m} \sum_{i=1}^m i_{\phi}, \quad (1)$$

где l – число фотоячеек, вовлеченных в расчет ин-

тенсивности ($i_{\lambda+i_{\phi}}$ – сигнал одной фотоячейки), m – число фотоячеек, по которым ведется расчет фона (i_{ϕ} – сигнал одной фотоячейки). Такая методика расчета значения I_{λ} позволяет устранить источники погрешности, связанные с вариацией непрерывного спектрального фона и темнового сигнала фотоячеек анализатора МАЭС. Несколько вариантов автоматического поиска границ линии или ручная установка точек учета фона позволяют подобрать наилучшие условия расчета интенсивности спектральных линий.

Вычисленные интенсивности аналитических линий затем используются для расчета параметров градуировочных зависимостей и вычисления концентраций определяемых элементов. Чаще всего методики анализа предусматривают построение градуировочных графиков в координатах $\lg I_{\lambda} - \lg C$ или $\lg I_{\lambda}/I_{cp} - \lg C$. Для аппроксимации градуировочного графика полиномом первой или второй степени применен метод наименьших квадратов.

Использование возможностей современных компьютеров позволило:

- автоматизировать трудоемкие для ручных расчетов процедуры;
- обеспечить независимость разных этапов обработки данных, позволяющую после регистра-

ции спектров многократно повторять расчеты, изменяя отдельные параметры и достигая наилучших метрологических показателей;

- реализовать разные варианты статистической обработки и контроля точности результатов в соответствии с алгоритмами методики анализа и требованиями нормативных документов [2, 4];

- учесть особенности спектрального анализа, в частности, эффективно использовать явление фракционного поступления элементов в плазму дуги, выполнить коррекцию спектральных наложений и неспектральных межэлементных влияний;

- предложить гибкие варианты компактного и расширенного представления результатов, сохранения в базу данных и передачи в другие программы [4, 5].

Организация данных и работы программы

Организация программы обеспечила большое разнообразие решаемых задач при работе с анализатором МАЭС. количественному и качественному анализу, автоматизации рутинных опе-

раций и использованию различной справочной информации в анализе (баз данных по спектральным линиям, маркам сплавов и методическим нормативам). Анализатор МАЭС регистрирует большой участок спектра целиком. Основными информационными элементами для программы являются спектр и заданные в нем для расчетов спектральные линии. Множество сгруппированных по пробам/образцам спектров составляют один анализ, а множество линий позволяют получить информацию для каждого спектра.

На рис.3 показана часть основной схемы работы – зарегистрированные спектры группируются в «пробы», причем каждый спектр обладает индивидуальной формулой зависимости длины волны от номера фотоячейки. После расчета интенсивностей спектральных линий строятся градуировочные графики и вычисляются концентрации. По окончании расчета выводится отчет, данные сохраняются на диске компьютера. Все этапы расчетов независимы, что дает большую свободу действий инженеру-методисту при разработке программ анализа.

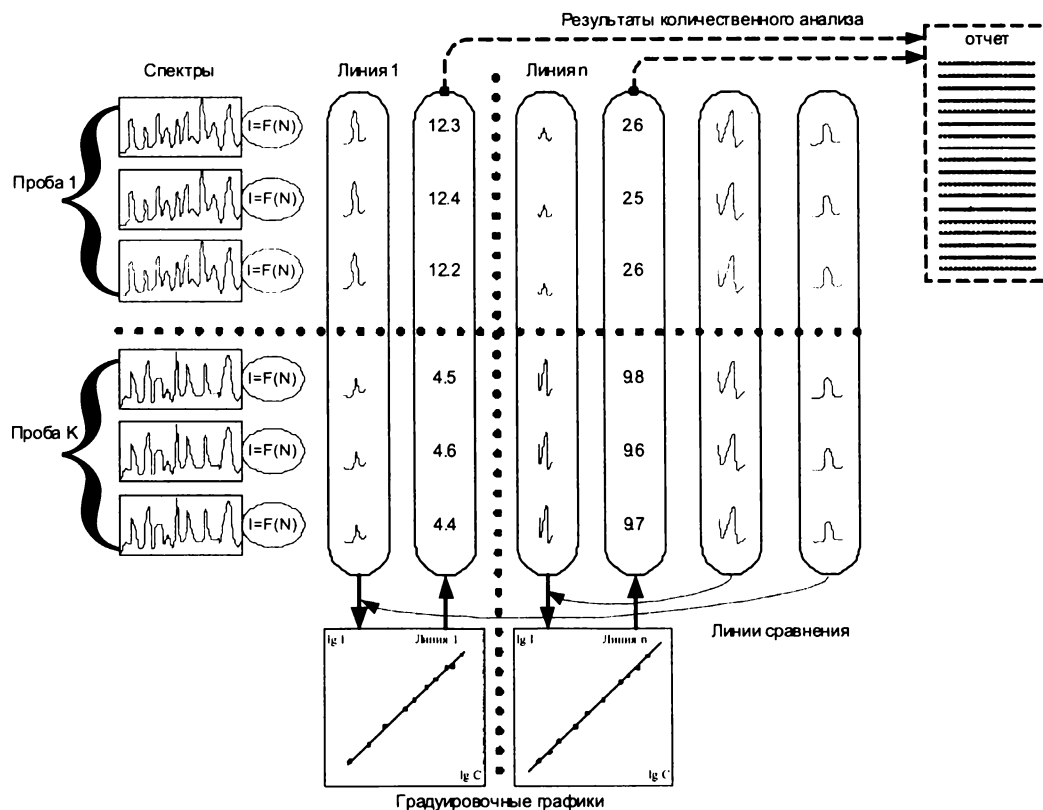


Рис.3. Участок схемы организации данных. $I=F(N)$ – индивидуальная для каждого спектра зависимость длины волны от номера фотоячейки

Применительно к количественному анализу спектральные линии подразделяются на:

- аналитические линии – для вычисления концентраций определяемых элементов;

- линии сравнения – для учета возможных изменений при возбуждении и регистрации спектров;

- реперные – для контроля и коррекции возмож-

ных смещений спектра относительно детектора;

- контрольные – для учета межэлементного влияния и подтверждения достоверности результатов анализа.

Применительно к качественному и полуколичественному анализу принято следующее деление спектральных линий:

- линии качественного анализа – для оценки концентрации элемента;
- мешающие линии – для оценки возможных наложений.

Пробы, в свою очередь, подразделяются на:

- образцы сравнения, по которым можно построить новый градуировочный график;
- рабочие пробы, для которых вычисляется концентрация;
- контрольные образцы, предназначенные для контроля стабильности градуировочного графика и, при необходимости, изменения его параметров;
- контрольные пробы, применяемые для учета «холостого опыта» и/или смещения спектра;
- пробы со спектрами выгорания, которые используют для учета фракционного поступления элементов в разряд.

Использованная нами схема организации данных обеспечивает их внутреннюю независимость, что позволяет обращаться к сохраненным данным и обрабатывать их в любое удобное время. Во время работы с сохраненными данными можно оперативно изменить назначение спектра или спектральной линии, что позволяет без повторной регистрации спектров выполнить новые расчеты, сравнить разные серии градуировочных образцов, выбрать оптимальные аналитические линии, подобрать линии сравнения и т.д.

Используя результаты, полученные для аналитических линий, программа позволяет решать ряд других задач, например:

- определять марку/тип материала пробы в соответствии с заданными критериями;
- использовать данные нормативов методик для контроля сходимости;
- вычислять суммы концентраций заданных групп элементов;
- расширять диапазон определяемых концентраций путем объединения результатов измерения нескольких линий одного элемента;
- определять и корректировать возможные влияния одних элементов на другие.

Наряду с хорошо поддающимся автоматизации количественным анализом в программе «Атом» реализован алгоритм полуколичественного/качественного анализа проб неизвестного состава, основанный на методе «появления линий».

В основе этого алгоритма использование очередности появления соответствующих спектральных линий в дуговых спектрах исследуемых проб. Программа, оценивая количество последовательно обнаруженных в спектре линий и основываясь на данных [6], делает вывод о приблизительном значении концентрации элемента. В программе реализованы алгоритмы по поиску аналитических линий в спектрах для качественного анализа; формирование списка возможных мешающих линий, расположенных рядом с текущей линией; выявление очень интенсивных и самопоглощенных спектральных линий, определение основных компонентов пробы. Высокая скорость проверки спектральных линий и предварительной расшифровки спектра, удобное представление справочной информации позволяет аналитику сосредоточиться на полученных программой данных и сократить время анализа.

Сейчас в спектральных лабораториях применяют два варианта программы «Атом» – «Атом 2» (версии 2.05 и 2.10), и «Атом 3.0». Базовая функциональность всех версий очень близка и обеспечивает основные операции и вычисления при проведении АЭС анализа.

«Атом 2», постоянно развиваясь, используется в анализе уже более 10 лет, однако учет многочисленных пожеланий по усовершенствованию, новые варианты проведения анализов и свежие идеи по представлению и обработке данных привели к созданию программного продукта «Атом 3.0» (рис. 4), решающего еще более широкий круг спектроаналитических задач. При сравнении вида программ в режимах «Инженер» на рис. 1 и 4 можно заметить, что общий вид и представление информации в версиях 2 и 3 очень похожи. В новом продукте применены современные технологии программирования, ускоряющие разработку методик анализа. Интерфейс программы приобрел типовые элементы управления – перемещаемые и настраиваемые панели инструментов, регулируемый размер основных окон – спектра, градуировочного графика, таблицы анализа. Широко применяются выпадающие меню, позволяющие получать доступ к свойствам и настройкам линий или спектров в одно-два нажатия клавиши «мыши». Новая программа позволяет открыть несколько документов – файлов данных одновременно и легко переключаться, проводить сравнение, переносить или копировать спектры между открытыми документами, а также многое другое.

Ниже перечислены основные решенные задачи. Знаком «*» отмечены функции, доступные только в программе «Атом 3.0».

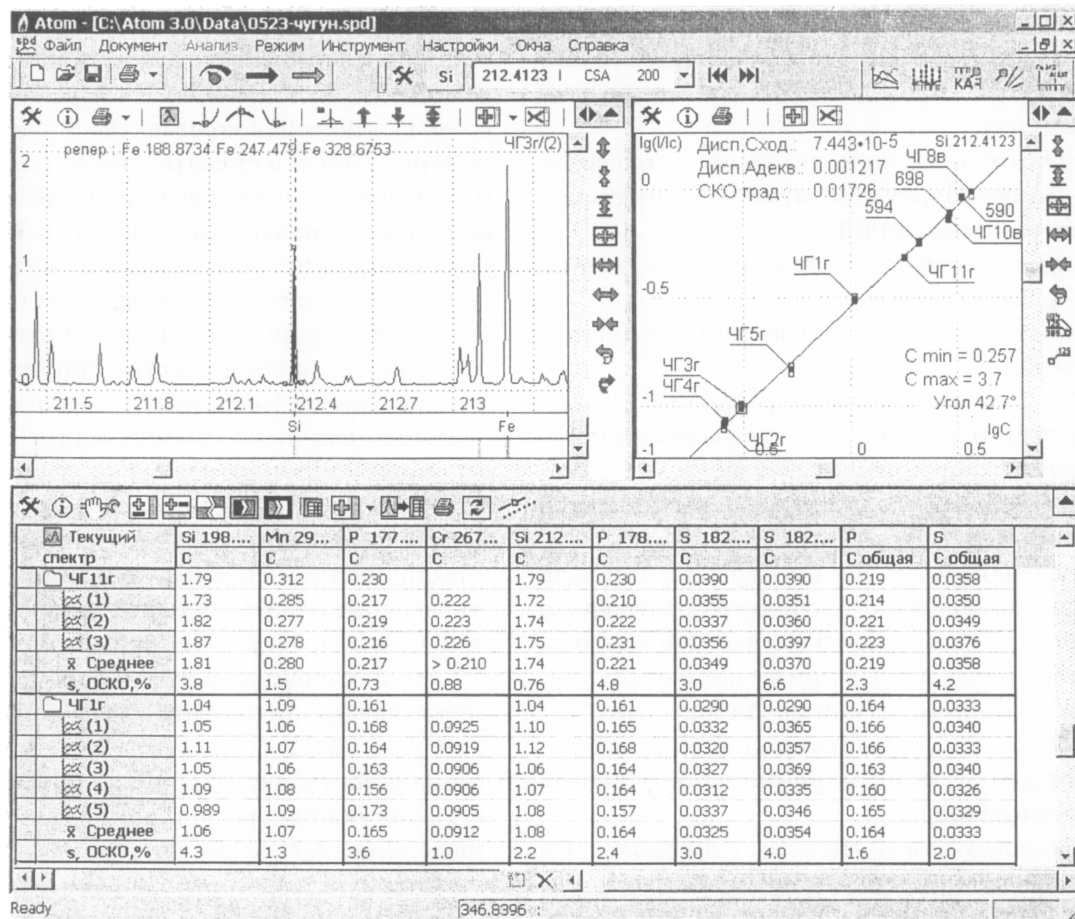


Рис.4. Общий вид программы АТОМ 3.0 в режиме «Инженер», сверху: слева – окно спектра, справа – окно градуировочного графика; внизу – основная таблица анализа

Общие задачи с получением результатов анализа

Количественный анализ на основе градуировочных графиков, построенных по образцам сравнения или стандартным образцам состава.

Количественный анализ на основе ранее полученных градуировочных графиков с контролем и коррекцией градуировочных зависимостей по контрольным пробам.

Полуколичественный анализ по методу «появления линий» [6].

Сохранение всех данных и всей информации по анализу с возможностью полного пересчета на всех этапах анализа в любое время.

Расчетные задачи

Учет и коррекция спектральных наложений.

Учет и коррекция межэлементного влияния *.

Суммирование концентраций для групп элементов *.

Автоматическое расширение рабочего диапазона концентраций с применением нескольких аналитических линий одного элемента *.

Использование разного статистического веса образцов сравнения при расчете параметров гра-

дуировочной зависимости (взвешенной регрессии)*.

Применение коэффициентов концентрирования/разбавления при расчете содержания элементов.

Учет холостого опыта отдельно для рабочих проб и образцов сравнения.

Учет времени поступления элементов в плазму.

Ограничение выдачи результатов с учетом интенсивностей аналитических линий или содержаний других элементов*.

Вспомогательные задачи

Использование нормативов внутреннего контроля качества результатов для обеспечения требуемой точности анализа.

Контрольное сравнение содержаний элементов с базой данных марок сплавов.

Автоматическая идентификация образцов сравнения, выбор из базы данных ОС *.

Автоматизированный расчет основных параметров градуировочных зависимостей для выбора аналитической пары - спектральная линия - линия сравнения. Пример на рис.5 показывает

результаты проверки нескольких десятков тысяч пар аналитических линий, для которых были рассчитаны интенсивности и градуировочные зависимости, что позволяет инженеру выбрать для анализа наиболее удачную пару линий с наилучшими метрологическими характеристиками*.

Проверка наличия мешающих линий.

Сравнительное исследование - сопоставление проб по тесту Стьюдента для экспертов-криминалистов*.

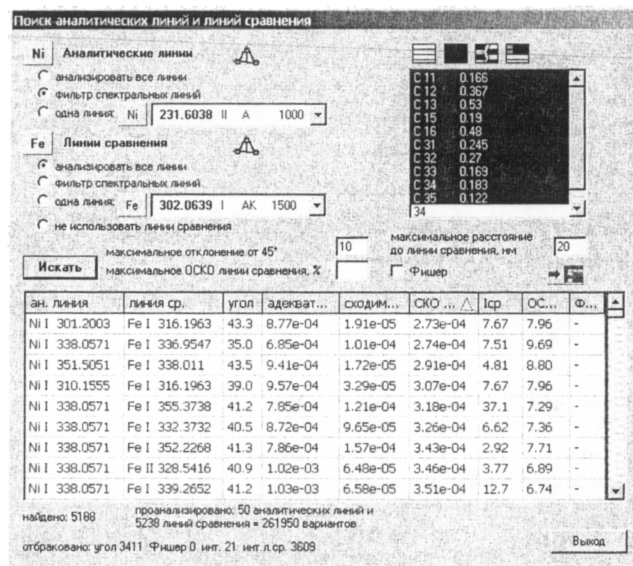


Рис.5. Результаты подбора аналитической пары линий Ni-Fe, вверху справа таблица образцов сравнения с концентрациями Ni, внизу таблица найденных пар линий

Представление данных и результатов

Визуализация спектров в любом масштабе.

Сопоставление нескольких спектров в одном окне.

Просмотр динамики поступления элементов в плазму в виде диаграмм, пример такого рода данных приведен на рис.6.

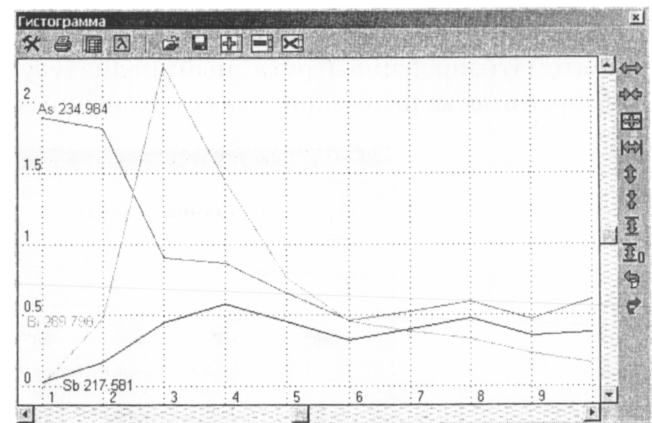


Рис.6. Диаграмма поступления элементов As, Bi, Sb в плазму дуги при анализе ферросплавов

Вывод на принтер результатов измерений, таблицы анализа, спектров, градуировочных графиков. Полнофункциональный предварительный просмотр данных перед печатью*.

Представление спектра в виде «строки фотографии»*.

Расшифровка спектров – «подпись» спектральных линий или участков спектра*.

Печать нескольких участков спектра на одной странице*. Эта возможность демонстрируется на рис.7.

Вывод текущих результатов рутинного анализа на матричный принтер*.

Сохранение и передача результатов в автоматическом режиме во внутреннюю и внешнюю базы данных.

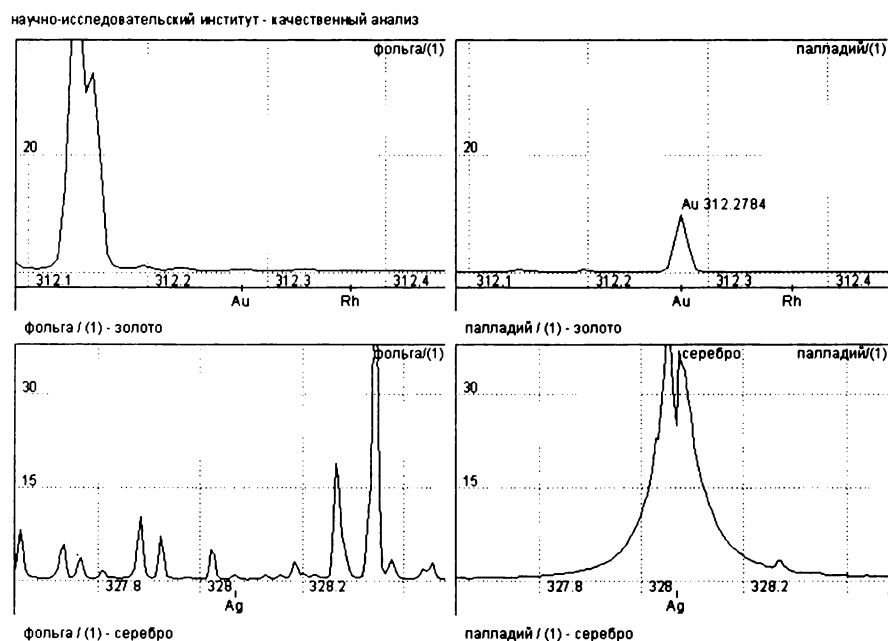


Рис.7. Пример окна отчета с несколькими участками двух спектров

Работа с сохраненными во внутренней базе данных результатами, контроль стабильности измерений, построение и анализ карт Шухарта *.

Автоматизация процедур анализа

Автоматизированный рутинный анализ текущих проб в нескольких вариантах с упрощенным

пользовательским интерфейсом, режим «Лаборант» - рис.8.

Регистрация спектров по заранее созданному списку проб и/или с фиксированным количеством параллельных измерений на одну пробу *.

Последовательное автоименование рабочих проб по заданному шаблону *.

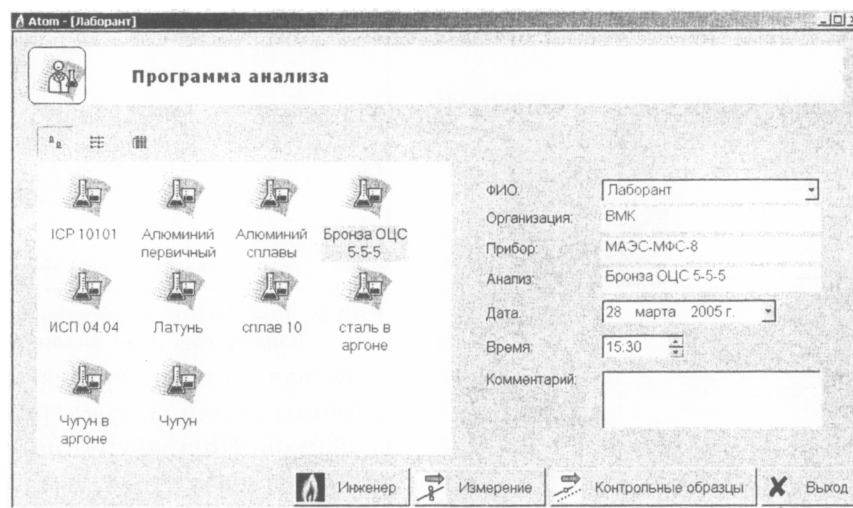


Рис.8. Стартовое окно режима «Лаборант», обеспечивающее выбор программы анализа и ввод исходной информации

Адаптация интерфейса и настроек программы «Атом 3.0» к спектральным приборам

Широкое применение анализаторов МАЭС на спектральных приборах разных типов потребовало специализированной адаптации программы к использованию с различными способами возбуждения спектров.

Кроме распространенных генераторов дуги/искры, работающих по простой схеме единичного включения на все время экспозиции, в программе предусмотрена отдельная поддержка следующих вариантов работы с:

- генераторами «Везувий» и «Шаровая Молния» (производство «ВМК-Оптоэлектроника») – управление включением, настройкой и синхронизацией режимов работы;

- искровым аргоновым штативом (например, ДФС-51, Polyvac, Atomcomp и т.п.) с отдельным управлением клапаном подачи аргона и временами обжига и экспозиции, рис.9;

- источником с непрерывной подачей пробы (например, ИСП или пламя) с автоматическим набором нескольких параллельных за одно измерение;

- импульсным источником спектра (единичный искровой разряд или лазерная плазма) с возможностью накопления нескольких импульсов в одном спектре.

Современная организация программы позволяет автоматически подключать модули управления для обеспечения синхронной работы спектроаналитического комплекса совместно с различными универсальными или специализированными внешними устройствами.

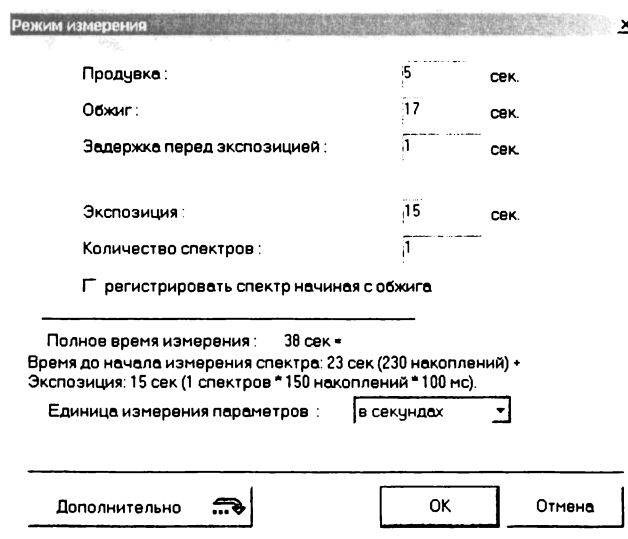


Рис.9. Окно настроек экспозиции и порядка включения генератора при работе с искровым разрядом в атмосфере аргона

Хранение и обработка результатов анализов в «Атом 3.0»

При хранении и предварительной обработке данных мы следуем современным направлени-

ям в программировании – активно используем открытые стандарты данных на основе XML-файлов. Как и другие современные программы производителей аналитического оборудования, наша обеспечивает доступность информации об анализах внешним программам, что уже активно используется на ряде предприятий при интеграции результатов, полученных на приборах с анализатором МАЭС, в общую базу данных.

В соответствии с принятым в 2002 году ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [4] основным инструментом контроля стабильности измерений становятся кон-

трольные карты (например, карты Шухарта [7]). Операции такого контроля в нормативной документации достаточно четко прописаны, что позволило применить их непосредственно в программе «Атом» и получать результаты контроля сразу в ходе анализа. При автоматическом сохранении результатов рутинных анализов во внутреннюю базу данных программа обеспечивает удобный доступ к информации (рис. 10) и позволяет организовать непрерывный контроль с помощью выбранного алгоритма.

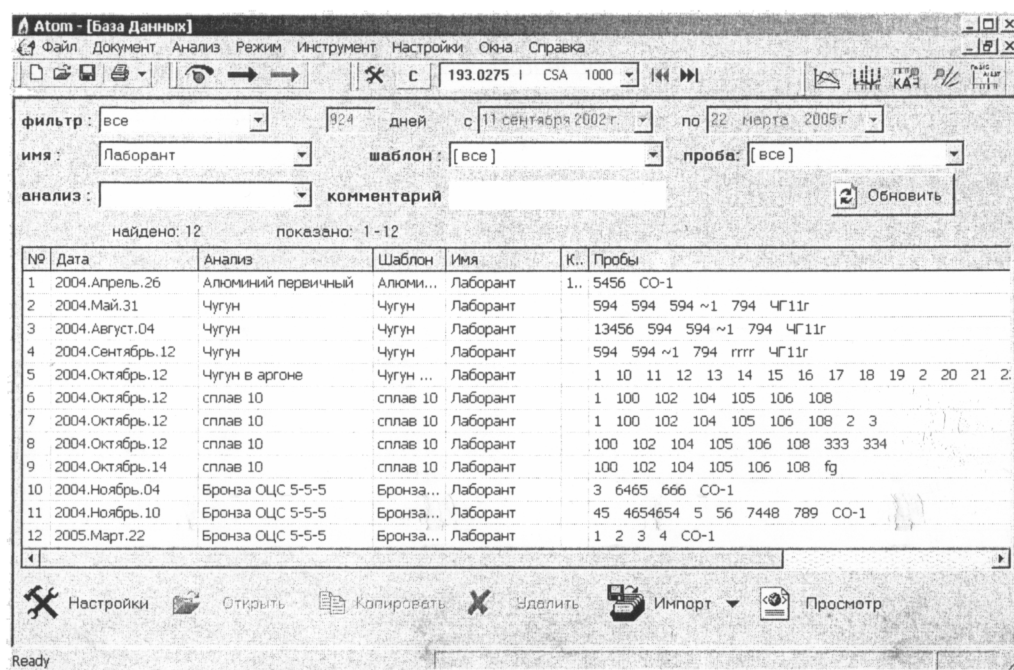


Рис.10. Пример работы с анализами в режиме «База данных»

В настоящее время в программе реализовано несколько вариантов контрольных карт. Их применение возможно несколькими способами. Самый простой – в ходе рутинного анализа оператор-лаборант получит предупреждающее сообщение только в случае, когда потребуется присутствие/вмешательство инженера-методиста. Другой вариант – когда инженер-методист, с заданной периодичностью анализируя самостоятельно или получая результаты автоматизированной интерпретации контрольных карт, может сделать необходимые выводы и принять меры заранее, до возникновения критической ситуации. Организация программы, хранения и обработки данных позволяет с помощью внутренней компьютерной сети получать такие карты или результа-

ты для их построения с нескольких приборов, обеспечивая контроль за ходом нескольких видов анализов с одного рабочего места.

Заключение

Поскольку современная компьютерная программа «Атом» является важной составляющей частью анализатора МАЭС, то ее улучшение безусловно приводит к повышению качества всего спектроаналитического комплекса в целом. Созданное нами программное обеспечение постоянно совершенствуется и дополняется новыми функциями, которые активно применяются в спектральных лабораториях для повышения качества результатов и уровня автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- Орлов А.Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. Л.: Недра, 1986. 215 с.
- Дюерфель К. Статистика в аналитической химии.

М.: Мир, 1969. 222 с.

- Шелпакова И.Р. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров

- (МАЭС) в спектральном анализе / И.Р. Шелпакова, В. Г. Гаранин, Т.А.Чанышева // Аналитика и контроль. 1998. № 1(3). С. 33 – 40.
4. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Использование значений точности на практике. М.: Изд-во стандартов, 2002. 51 с.
5. Представление результатов химического анализа (рекомендации IUPAC 1994) // Журн. аналит. химии. 1998. Т.53, № 9. С.999-1008.
6. Арнаут Н.В. Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов/ Н.В.Арнаут, Н.М.Глухова, Н.А.Яковлева. Новосибирск: Наука, 1987. 103 с.
7. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М: Химия, 2001. 260 с.

* * * * *

"ATOM" – THE SOFTWARE FOR MAES ANALYZER

V.G.Garanin, O.A.Nekliudov, D.V.Petrochenko, A.V.Smirnov

Modern computer software "Atom", the important part of MAES analyzer is presented. Main features and functions of the software are shown. Their using leads analytical spectral laboratories to increasing results quality and automation level of atomic-emission spectral analysis.
